

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-188649
 (43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl. C08G 77/04
 C08G 77/06
 C08G 77/14

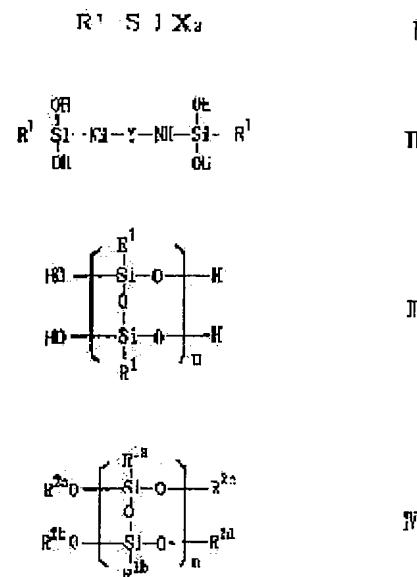
(21)Application number : 07-018730 (71)Applicant : KANSAI SHIN GIJUTSU
 KENKYUSHO:KK
 (22)Date of filing : 10.01.1995 (72)Inventor : NAKAZONO YUTAKA
 SHIYUU TOKUGEN
 CHIYOU YOUSHON

(54) LADDER POLYSILOXANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-mol.-wt. stereoregular ladder polysiloxane having a good solubility by subjecting a mono-substituted trichlorosilane to aminolysis with a rigid-backbone diamine, then diamine removal, and hydrolysis and condensation.

CONSTITUTION: A compd. of formula I (wherein R1 is H, an alkyl, a polymerizable unsatd. group, hydroxyl, a hydrolyzable group, etc.; and X is a halogen) is subjected to aminolysis with a diamine to give a compd. of formula II (wherein Y is a diamine residue), which is subjected to diamine removal and condensation. The resultant polysiloxane of formula III (wherein (n) is 10 or higher) is converted into a ladder polysiloxane of formula IV (wherein R1a and R1b are each the same as R1; R2a to R2d are each H or a lower alkyl; and (n) is 10 or higher provided when R1a and R1b are each H, an alkyl, or a polymerizable unsatd. group, then (n) is 100 or higher). The ladder polymer has a ladder structure though having a high mol.wt., is excellent in solubility and film-forming properties, and can be given various functions without detriment to these excellent characteristics though having hydrolyzable groups, thus enabling its wide application in the fields of electronic materials, photosensitive materials, etc.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-188649

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. ⁶ C 0 8 G 77/04 77/06 77/14	識別記号 NUA NUB NUG	府内整理番号	F I	技術表示箇所
--	---------------------------	--------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数15 FD (全 13 頁)

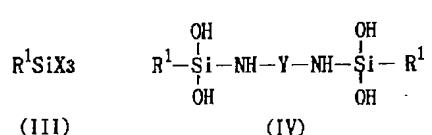
(21)出願番号 特願平7-18730	(71)出願人 株式会社関西新技術研究所 大阪府大阪市中央区平野町4-1-2
(22)出願日 平成7年(1995)1月10日	(72)発明者 中薗 豊 滋賀県滋賀郡志賀町小野朝日2-4-17
	(72)発明者 周 徳元 京都市西京区桂上野西町14-23
	(72)発明者 張 榮本 中華人民共和国北京海淀区中▲関▼村821 樓204號
	(74)代理人 弁理士 鍾田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】 ラダーポリシロキサンおよびその製造方法

(57)【要約】

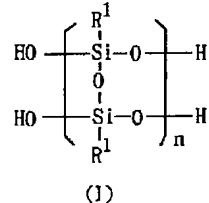
【目的】 高分子量であってもラダー骨格を維持し、溶解性および成膜性の高いラダーポリシロキサンを得る。

【構成】 式(III)で表される化合物を、芳香族ジアミンなどのジアミンでアミノリシスし、生成した式(IV)で*



*表される化合物を脱ジアミノ化とともに縮合することにより、式(I)で表されるラダーポリシロキサンを製造する。

【化1】



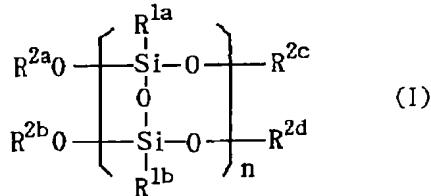
(式中、R¹は、アルキル基、アリール基、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、アルコキシ基などを示し、Xはハロゲン原子、Yはジアミン残基を示す。nは10以上

の整数を示す。ただし、R¹がアルキル基、アリール基、重合性不飽和基である場合、nは100以上の整数である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)

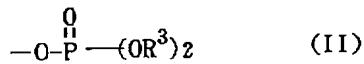
【化1】



(式中、R^{1a}及びR^{1b}は、同一又は異なって、水素原子；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル基；又は加水分解性基を示す。R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は、同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、nは10以上の整数を示す。ただし、R^{1a}及びR^{1b}が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は重合性不飽和基である場合、nは100以上の整数である)で表されるラダーポリシロキサン。

【請求項2】 加水分解性基が、低級アルコキシ基又は下記式(II)

【化2】



(R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、2つのR³は同一又は異なっていてもよい)で表される基である請求項1記載のラダーポリシロキサン。

【請求項3】 R^{1a}及びR^{1b}が、同一又は異なって、炭素数1～4のアルコキシ基であり、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}が水素原子である請求項1又は2記載のラダーポリシロキサン。

【請求項4】 nが50～100000(但し、R^{1a}及びR^{1b}が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は重合性不飽和基であるとき、nは200～100000の整数)である請求項1記載のラダーポリシロキサン。

【請求項5】 nが100～50000の整数である請求項1記載のラダーポリシロキサン。

【請求項6】 芳香族炭化水素、アルコール、ケトン又はエーテルに可溶である請求項1～5のいずれかの項に記載のラダーポリシロキサン。

【請求項7】 赤外線吸収スペクトルにおいて、Si-OHに由来する吸収ピーク面積と、Si-O-Siに由来する吸収ピーク面積との割合が、前者/後者=0.065以下である請求項1記載のラダーポリシロキサン。

【請求項8】 R^{1a}及びR^{1b}が、同一又は異なって、炭

素数1～3のアルコキシ基、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}が水素原子であり、nが100～75000の整数である請求項1記載のラダーポリシロキサン。

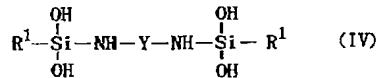
【請求項9】 下記式(III)

R¹ Si X₃ (III)

(式中、R¹は、水素原子；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル基；又は

10 加水分解性基を示し、Xはハロゲン原子を示す)で表される化合物の少なくとも一種を、芳香族ジアミン、脂環式ジアミンおよび複素環式ジアミンから選択された少なくとも一種のジアミンでアミノリシスし、生成した下記式(IV)

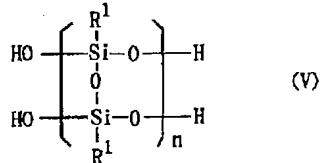
【化3】



(R¹及びXは前記に同じ。Yはジアミン残基を示す)

20 で表される化合物を脱ジアミノ化とともに縮合させ、下記式(V)

【化4】



(R¹およびXは前記に同じ。nは10以上の整数を示す)で表されるポリシロキサンを生成させるラダーポリシロキサンの製造方法。

【請求項10】 ジアミンが芳香族ジアミンである請求項9記載のラダーポリシロキサンの製造方法。

【請求項11】 ジアミンのpKaが2～6である請求項9又は10記載のラダーポリシロキサンの製造方法。

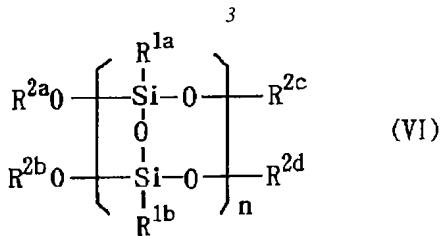
【請求項12】 式(III)で表される化合物1モルに対してジアミン0.45～0.55モルを用いる請求項9記載のラダーポリシロキサンの製造方法。

【請求項13】 縮合反応を酸触媒の存在下で行なう請求項9記載のラダーポリシロキサンの製造方法。

40 【請求項14】 C₁₋₄アルコキシトリクロロシラン1モルに対して、剛直鎖又は環を有するジアミン0.48～0.52モルを用いてアミノリシスした後、予備縮合させ、酸触媒の存在下、生成したポリシロキサンをさらに縮合させ、nが50～10000の溶媒可溶性ポリシロキサンを生成させる請求項9記載のラダーポリシロキサンの製造方法。

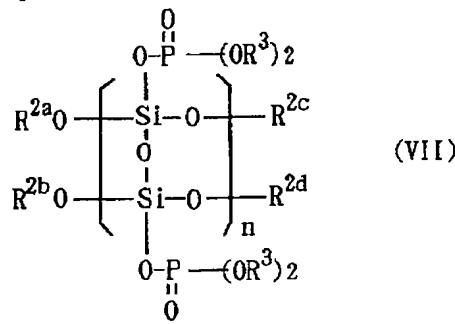
【請求項15】 下記式(VI)

【化5】



(式中、R^{1a}及びR^{1b}は、同一又は異なって、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を示し、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は、同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、nは10以上の整数を示す)で表されるラダーポリシロキサンと、リン酸エステルとを反応させ、下記式(VII)

【化6】



(n、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は前記に同じ。R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、2つのR³は同一又は異なっていてもよい)で表されるポリシロキサンを生成させるラダーポリシロキサンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性基を有していてもよいラダーポリシロキサンおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ラダー型ポリシロキサンは、機械的特性、耐熱性及び電気絶縁性が高く、電子部品や半導体の保護膜や層間絶縁層用材料、感光性材料、ペリクリル材料、塗料材料などとして広く利用されている。

【0003】感光性材料に関して、特公昭60-25061号公報および特公平1-36983号公報には、アルキル基又はフェニル基を有するラダーポリシロキサンとアジド化合物又はスルホニルアジド化合物とを含む感光性シリコーン樹脂組成物が開示されている。特開平3-274056号公報には、ビニル基、アリル基などを有するラダーポリシロキサンを含む感光性組成物が開示されている。

【0004】特開平2-13号公報、特開平2-105881号公報、特開平2-221923号公報、特開平

4-265939号公報などには、アルキル基やフェニル基を有する数平均分子量2000~500000の末端ヒドロキシラグーポリシロキサンと、金属アルコキシドとを含む膜形成用組成物が開示されている。また、特開平3-55828号公報には、アルキル基又はフェニル基を有するラグーポリシロキサンと、金属アルコキシド化合物との反応生成物を含む半導体素子の不純物拡散層用組成物が開示されている。

【0005】しかし、これらの文献に記載の方法では、10ラグーボルクを維持しつつ高分子量のポリシロキサンを得ることが困難である。すなわち、特開平3-55828号公報に、ラグーボルクを有するシロキサン単位の繰返し数10~1000のうち、溶解性などの点から10~100が好ましいと記載されていることから明らかなように、高分子量化に伴なってラグーボルクが崩れ、架橋により溶媒不溶性となる。さらに、実際に反応を行なうと、繰返し単位数nが数十程度のポリシロキサンしか得られず、高分子量体は溶媒に不溶である。従って、ラグーポリシロキサンの特色を有効に活用できない。

【0006】特公昭40-15989号公報には、固有粘度0.01~0.35dl/gとなるまでオクタフェニルシルセスキオキサンをアルカリ性触媒の存在下で加熱し、生成したフェニルポリシロキサンプレポリマーを分離し、このプレポリマーをアルカリ性触媒の存在下で高温で加熱することにより、固有粘度が少なくとも0.4dl/gであるベンゼン可溶性フェニルセスキオキサンポリマーを製造する方法が提案されている。

【0007】しかし、この方法においても、高分子量化に伴なってゲル化しやすく、ラグーボルクを維持する立体規則性の高いラグーポリシロキサンを得ることが困難である。また、アルカリ加水分解触媒を用いるため、不純物の含有量が多くなり易い。

【0008】特開平3-207719号公報には、不純物の含有量が少なく、感光性を有する高分子量のポリシロキサンに関し、フェニルトリクロロシランとアルケニル基を有するトリクロロシランとの混合物に、アルカリ加水分解触媒ではなく、超純水を添加して加水分解し、アルケニル基またはフェニル基を有する末端ヒドロキシフェニルラグーポリシロキサンの製造方法が開示されている。

【0009】しかし、この文献に記載の方法でも、ラグーボルクを維持しつつ高分子量で溶解性の高いラグーポリシロキサンを得ることは困難である。すなわち、この文献にも、ラグーボルクを有するシロキサン単位の繰返し数の上限は、溶解性の点から1600であると記載されているものの、重量平均分子量20万程度のポリシロキサンしか得られない。しかも、高分子量のラグーポリシロキサンを得るために、反応系の濃度を調製するなどの特別の操作が必要となる。

【0010】特開昭53-88099号公報には、生成

する塩酸を補足するためアミンの存在下、メチルトリクロロシランをケトンとエーテルとの混合溶媒に溶解し、混合液に水を添加して加水分解し、数平均分子量9000～10000のメチルポリシリコキサンを生成させ、アンモニウム塩を触媒としてさらに脱水縮合させることにより、数平均分子量10000～100000のメチルポリシリコキサンを製造する方法が開示されている。この方法では、アミンとしてトリエチルアミン、エチレンジアミンなどのアミンが使用されている。

【0011】しかし、この方法でもポリシリコキサンをさらに高分子量化すると、ラダー骨格が崩れ、架橋により不溶化し易い。そのため、ラダー骨格という高い立体規則性を維持しつつ、溶媒可溶性の高分子量ポリシリコキサンを得ることが困難である。

【0012】特に、前記文献に記載の方法は、いずれも加水分解に対して不活性のアルキル基、アラルキル基やフェニル基を有するトリクロロシラン（例えば、メチルトリクロロシランやフェニルトリクロロシランなど）を用いる。そのため、アルコキシ基などの加水分解性基を有するアルコキシリクロロシランなどを用いると、比較的低分子量であっても、加水分解により容易に架橋し、ゲル化し易くなる。従って、加水分解性基を有する高分子量のラダーポリシリコキサンを得ることは困難である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高分子量であってもラダー骨格を維持し、溶解性および成膜性の高いラダーポリシリコキサンおよびその製造方法を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、加水分解性基を有する新規なラダーポリシリコキサンおよびその製造方法を提供することにある。

【0015】本発明のさらに他の目的は、加水分解性基を有する高分子量のラダーポリシリコキサンおよびその製造方法を提供することにある。

【0016】本発明の別の目的は、加水分解性基を有するシラン化合物を用いても、立体構造を高度に制御しつつ高分子量化できるラダーポリシリコキサンの製造方法を提供することにある。

【0017】本発明のさらに別の目的は、高分子量化に伴なうゲル化を抑制しつつ溶解性の高い高分子量ラダーポリシリコキサンの製造方法を提供することにある。

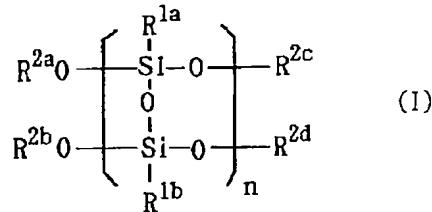
【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため銳意検討の結果、モノ置換トリクロロシランを剛直な骨格を有するジアミンを用いてアミノリシスし、ジアミンの脱離および加水分解とともに縮合すると、高分子量化の程度に拘らず、ラダー骨格を維持しつつ溶解性の高い高分子量ラダーポリシリコキサンが得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0019】すなわち、本発明のラダーポリシリコキサンは、下記式（I）で表される。

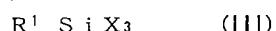
【0020】

【化7】



（式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、同一又は異なって、水素原子；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル基；又は加水分解性基を示す。 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} および R^{2d} は、同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、 n は10以上の整数を示す。ただし、 R^{1a} 及び R^{1b} が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は重合性不飽和基である場合、 n は100以上の整数である）前記加水分解性基は、低級アルコキシ基又はリン酸エステル残基であってもよい。ラダーポリシリコキサンは、芳香族炭化水素、アルコール、ケトンまたはエーテルに可溶である場合が多い。本発明のラダーポリシリコキサンは、立体規則性が高く、分子量が極めて大きくてラダー骨格を高度に維持している。ラダーポリシリコキサンの立体規則性は、赤外線吸収スペクトルにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ に由来する吸収ピークと、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に由来する吸収ピークとの割合で評価することができる。

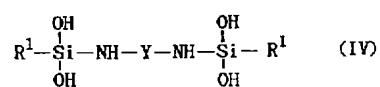
【0021】前記ラダーポリシリコキサンは、例えば、下記式（III）



（式中、 R^1 は、水素原子；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル基；又は加水分解性基を示し、 X はハロゲン原子を示す）で表される化合物の少なくとも一種を、芳香族ジアミン、脂環式ジアミンおよび複素環式ジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンでアミノリシスし、生成した下記式（IV）

【0022】

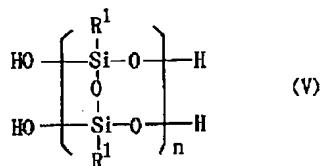
【化8】



（ R^1 及び X は前記に同じ。 Y はジアミン残基を示す）で表される化合物を脱ジアミノ化とともに縮合させ、下記式（V）

【0023】

【化9】

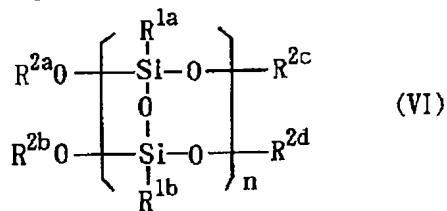


(R¹ およびXは前記に同じ。nは10以上の整数を示す)で表されるポリシロキサンを生成させることにより得ることができる。

【0024】リン酸エステル残基を有するラダーポリシロキサンは、例えば、下記式(VI)

【0025】

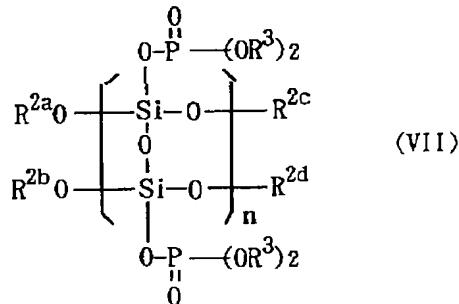
【化10】



(式中、R^{1a}及びR^{1b}は、同一又は異なって、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を示し、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は、同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、nは10以上の整数を示す)で表されるラダーポリシロキサンと、リン酸エステルとを反応させ、下記式(VII)

【0026】

【化11】



(n、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は前記に同じ。R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、2つのR³は同一又は異なっていてもよい)で表されるポリシロキサンを生成させることにより製造できる。

【0027】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0028】式(I)のラダーポリシロキサンにおいて、R^{1a}及びR^{1b}で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-ブロピル、n

一ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、オクチル、デシル基などの直鎖状又は分岐状のC¹～C¹⁰程度のアルキル基が挙げられる。好ましいアルキル基には、炭素数1～4程度の低級アルキル基、特にメチル基又はエチル基が含まれる。

【0029】シクロアルキル基には、例えば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などのC₃～C₁₀程度のシクロアルキル基が含まれる。

アリール基には、例えば、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル基などが含まれ、アラルキル基には、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルブチル、フェニルヘキシル、α-ナフチルメチル基などのC₇～C₁₀程度のアラルキル基が含まれる。好ましいアリール基にはフェニル基が含まれ、好ましいアラルキル基にはベンジル基などが含まれる。

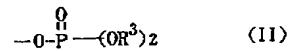
【0030】重合性不飽和基のアルケニル基には、例えば、ビニル、スチリル、アリル(2-プロペニル)、シンナミル、3-ブチニル、4-ペンテニルなどの置換基(例えば、フェニル基など)を有していてもよいC₂～C₆

20 アルケニル基が例示される。好ましいアルケニル基には、ビニル、アリル、シンナル基などが含まれる。

【0031】加水分解性基には、低級アルコキシ基又は下記式(II)

【0032】

【化12】



(R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、2つのR³は同一又は異なっていてもよい)で表される基が含まれる。

【0033】前記低級アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、n-ヘキシルオキシなどの炭素数1～6程度のアルコキシ基が含まれる。

【0034】前記式(II)においてR³で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基には、R^{1a}及びR^{1b}と同様のアルキル基(例えば、C₁～C₆低級アルキル基)、シクロアルキル基(例えば、C₃～C₁₀シクロアルキル基)、アリール基(例えば、フェニル基)およびアラルキル基(例えば、ベンジル基などのC₇～C₁₀アラルキル基)が含まれる。好ましい置換基R³は、水素原子、炭素数1～4程度、好ましくは炭素数1～3程度の低級アルキル基である。

【0035】R^{1a}及びR^{1b}で表される置換基のうち、水素原子、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、又は加水分解性基(例えば、低級アルコキシ基)が好ましい。

【0036】好ましい置換基R^{1a}及びR^{1b}には、加水分解性基、例えば、炭素数1～4程度のアルコキシ基(好ましくは炭素数1～3程度のアルコキシ基)および式(I)

I)で表されるホスフェート基が含まれる。

【0037】 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} および R^{2d} で表される低級アルキル基には、前記アルキル基のうち、炭素数1～4程度の低級アルキル基、特にメチル又はエチル基が含まれる。 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} および R^{2d} は、通常、水素原子である場合が多い。

【0038】本発明のラダーポリシロキサンは、重合度が高くても、ラダー骨格を高度に維持している。そのため、前記ラダーポリシロキサンは、重合度が高くても架橋やゲル化することなく立体規則性が高く、種々の有機溶媒に可溶であるとともに成膜性が高いという特色がある。

【0039】前記式(I)において、nは10以上の整数(例えば、10～数万程度)、好ましくは50～100000、さらに好ましくは100～75000(例えば、150～75000)程度であり、100～5000程度の整数である場合が多い。

【0040】ただし、 R^{1a} 及び R^{1b} が水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又は重合性不飽和基である場合、nは100以上の整数、好ましくは150～100000(例えば、200～100000)程度、さらに好ましくは250～50000程度の整数である場合が多い。

【0041】なお、nが2000～50000程度の整数であるラダーポリシロキサンは、前記置換基 R^{1a} 及び R^{1b} の種類に拘らず、重合度の点から従来のラダーポリシロキサンと明瞭に区別される。また、取扱い性および反応操作性などの点から、nは50～10000(例えば、100～7000)程度である場合が多い。

【0042】本発明のラダーポリシロキサンは、種々の溶媒に可溶であり、このような有機溶媒には、例えば、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピルなどのエステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、これらの混合溶媒などが含まれる。ラダーポリシロキサンが可溶な好ましい溶媒には、芳香族炭化水素などの非極性溶媒、アルコール、ケトン、エーテルなどの極性溶媒、およびこれらの混合溶媒が含まれる。

【0043】ラダーポリシロキサンが高い分子量を有していても、高い溶媒可溶性および成膜性を有することを

利用して、塗布、スプレー、ディシピングなどを利用して、基材に皮膜を形成したり基材を含浸することができ、ラダーポリシロキサンの適用範囲を拡げることができる。

【0044】本発明のラダーポリシロキサンは、架橋点やゲル化点が極めて少なく、ラダー骨格を保持しており、立体規則性が高い。ポリシロキサンの立体規則性は、赤外線吸収スペクトルにおいて、Si-OHに由来する吸収ピークと、Si-O-Siに由来する吸収ピークとの比で評価できる。すなわち、Si-OHに由来する波数3500cm⁻¹近傍(3500cm⁻¹±300cm⁻¹)の吸収ピーク面積をA3500、Si-O-Siに由来する波数1100cm⁻¹近傍(1100cm⁻¹±200cm⁻¹)の吸収ピーク面積をA1100とするとき、A3500/A1100=0.065以下、好ましくは0.03～0.062(例えば、0.045～0.062)程度である。なお、ラダーポリシロキサンの分子量が増加するにつれてポリマー中のヒドロキシル基の濃度が低下し、吸収ピーク面積比A3500/A1100は小さくなる。

【0045】ラダーポリシロキサンは、ラダー骨格を高度に維持しているため、ポリシロキサンの機械的特性(例えば、強度、弾性、強靭性など)が高い。例えば、式(I)において R^{1a} 及び R^{1b} が水素原子であるラダーポリシロキサンは、極性溶媒に可溶であり、透明で均一な硬質の皮膜を形成でき、 R^{1a} 及び R^{1b} がアルコキシ基であるラダーポリシロキサンは、極性溶媒に可溶であり、透明で均一な柔性を有する皮膜を形成する場合が多い。さらに、 R^{1a} 及び R^{1b} が式(II)で表されるホスフェート基であるラダーポリシロキサンは、極性溶媒以外の慣用の溶媒に可溶であり、強靭な皮膜を形成する場合が多い。

【0046】本発明のラダーポリシロキサンは、高い立体規則性を利用して機械的特性を向上させたり、配向性を改善でき、強化材料として利用すると、複合材料の高性能化が可能である。例えば、ポリエステル(不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など)、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニリル-スチレン-ブタジエン共重合体、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などにラダーポリシロキサンを添加すると、強度、韌性などの機械的特性を改善できる。また、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶性高分子などの高性能ポリマーやエンジニアリングプラスチックに添加すると、さらに性能を向上できる。

【0047】さらに、前記式(I)で表されるポリシロキサンのうち、 R^{1a} 及び R^{1b} が、水素原子；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル

基又は加水分解性基であるラダーポリシロキサンは、反応性を有している。そのため、このようなラダーポリシロキサンは種々の機能性を有するとともに、ラダーポリシロキサンの反応性を利用して種々の修飾が可能である。

【0048】すなわち、R^{1a}及びR^{1b}が水素原子であるラダーポリシロキサンは、ハイドロシリレーションを利用して種々の官能基を導入する上で有用であるとともに、フィッシュボーン（魚の骨）状の構造を有する液晶ポリマーを得るための機能性ポリマーとして有用である。

【0049】R^{1a}及びR^{1b}がアルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基であるラダーポリシロキサンは、感光性を有し、光線硬化性ポリシロキサン、光硬化性接着剤や塗料などとして有用である。

【0050】R^{1a}及びR^{1b}で表される置換基が、ヒドロキシル基又は加水分解性基であるラダーポリシロキサンは新規であり、種々の利点を有する。すなわち、ラダー骨格の繰返し数に応じてヒドロキシル基又は加水分解性基を導入できるので、反応点として機能するヒドロキシル基や加水分解性基の濃度を著しく増加させることができる。そのため、例えば、ラダーポリシロキサンを縮合反応に供すると、架橋密度の増加に伴って機械的強度を向上できるとともに、ヒドロキシル基や加水分解性基を機能性分子や機能性ポリマーに対する結合部位として利用でき、加水分解を利用した種々の修飾が可能である。また、加水分解性を利用して、セメント、顔料（酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなど）、磁性体や無機基材などの無機材料との接合にも利用できるとともに、ヒドロキシル基による水素結合を利用すると、ハイブリッド化に有利である。さらに、R^{1a}及びR^{1b}が式(II)で表されるホスフェート基である場合には、高い難燃性を付与できる。

【0051】本発明のラダーポリシロキサン（I）は、ジアミンによりアミノリシスするプレアミノリシス工程、および脱ジアミノ化を伴う縮合工程を経ることにより製造できる。

【0052】前記プレアミノリシス工程では、下記式(II)で表される化合物の少なくとも一種を、芳香族ジアミン、脂環式ジアミンおよび複素環式ジアミンから選ばれた少なくとも一種のジアミンでアミノリシスする。

【0053】R¹ S i X₃ (III)

（式中、R¹は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基；アラルキル基；アルケニル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基からなる群から選択された重合性不飽和基；ヒドロキシル基；又は加水分解性基を示し、Xはハロゲン原子を示す）

上記式(III)で表されるオルガノトリハロシランにおいて、R¹で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基；アラルキル基；アルケニル基、重合性不飽和

基；及び加水分解性基は、前記式（I）における置換基R^{1a}、R^{1b}に対応する。また、前記Xで表されるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が含まれる。好ましいハロゲン原子には、塩素原子が含まれる。

【0054】前記式(III)で表されるオルガノトリハロシランとしては、例えば、トリクロロシランなどのトリハロシラン；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ペンチルトリクロロシランなどのアルキルトリクロロシラン（好ましくはC₁₋₄アルキルトリクロロシラン）、シクロヘキシルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ベンジルトリクロロシランなどのシクロアルキル基、アリール基やアラルキル基を有するトリクロロシラン；ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、アクリロイルオキシトリクロロシラン、メタクリロイルオキシトリクロロシランなどの重合性不飽和基を有するトリクロロシラン；メトキシトリクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、イソプロポキシトリクロロシラン、ブトキシトリクロロシラン、t-ブトキシトリクロロシラン、ペンチルオキシトリクロロシラン、ヘキシルオキシトリクロロシランなどのアルコキシトリクロロシラン（好ましくはC₁₋₄アルコキシトリクロロシラン）などが挙げられる。これらのオルガノトリハロシランは、一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0055】本発明の方法ではアミノリシスを利用することによりラダー骨格を維持しつつ縮合できるので、本発明は、加水分解性基を有するトリハロシラン、特にC₁₋₄アルコキシトリクロロシランなどに好適に適用される。

【0056】前記ジアミンとしては、剛直鎖又は環を有するジアミン（例えば、芳香族ジアミン、脂環族ジアミン、複素環式ジアミン）が使用される。環を有するジアミンにおいて、アミノ基はアルキレン基などを介して環に結合していてもよいが、アミノ基が環に直接結合しているジアミンを用いる場合が多い。

【0057】芳香族ジアミンとしては、例えば、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,4-ジアミノトルエン、3,5-ジエチル-2,6-ジアミノトルエン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン；4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,3-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン；1,2-ビス（2-アミノフェニルチオ）エタン、1,2-ビス（4-アミノフェニルチオ）エタン、1,2-ビス（3-クロロ-4-アミノフェニルチオ）エタン；1,3-ビス（4-アミノ

ベンゾイルオキシ) プロパン、1, 3-ビス(3-クロロ-4-アミノベンゾイルオキシ) プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン；3, 5-ジアミノ-4-クロロ安息香酸メチル、3, 5-ジアミノ-4-クロロ安息香酸エチル、3, 5-ジアミノ-4-クロロ安息香酸n-プロピル、3, 5-ジアミノ-4-クロロ安息香酸イソブチルなどが例示される。これらの芳香族ポリアミンは、一種又は二種以上の混合物として使用できる。

【0058】脂環族ジアミンには、例えば、イソホルンジアミン、メンセンジアミンなどの外、上記芳香族ジアミンの芳香環が水素添加されたジアミンが含まれる。複素環式ジアミンには、アミノエチルピペラジンなどが含まれる。

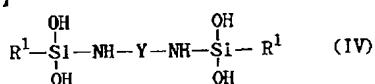
【0059】前記ジアミンのうち、フェニレンジアミンなどの芳香族ジアミンを用いる場合が多い。また、アミノリシスにより生成した化合物から縮合反応によりジアミンを脱離するため、前記ジアミンのうち、塩基性度の小さなジアミン、例えば、pK_aが2~6、好ましくは3~5.5程度のジアミンが好ましい。

【0060】前記ジアミンの使用量は、式(III)で表される化合物1モルに対して、ジアミン0.45~0.55モル程度、好ましくは0.48~0.52モル、さらに好ましくは0.49~0.51モル程度である。

【0061】プレアミノリシス工程では、通常、前記式(III)で表されるオルガノトリハロシランとジアミンとを、有機溶媒中で反応せることにより、下記式(IV)で表される化合物を生成させる。

【0062】

【化13】



(R¹ 及びXは前記に同じ。Yはジアミン残基を示す) 前記溶媒としては反応に悪影響を及ぼさない種々の溶媒が使用できる。有機溶媒としては、例えば、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；これらの混合溶媒（例えばエーテル類とケトン類との混合溶媒、芳香族炭化水素とケトン類との混合溶媒など）が挙げられる。

【0063】前記溶媒の使用量は、通常、式(III)で表されるオルガノトリハロシランとジアミンとの合計量100重量部に対して、50~2000重量部（例えば、

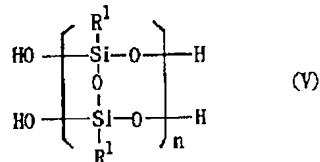
100~1000重量部）程度である場合が多い。反応は、適当な条件、例えば、温度-20℃~30℃程度で、10分~10時間程度行なうことができる。

【0064】なお、プレアミノリシス反応により生成したハロゲン化水素を捕捉するため、反応混合液には、アミンを添加してもよい。アミンの種類は、特に制限されず、例えば、前記ジアミンの他、第三アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンなど）などの活性水素原子を有しないアミン、その他のアミンが含まれる。

【0065】縮合工程では、前記プレアミノリシス工程で生成した前記式(IV)で表される化合物を、脱ジアミン化（脱ジアミン）を伴う加水分解及び縮合反応に供し、下記式(V)で表されるラダーポリシロキサンを生成させる。式(IV)で表される化合物は単離した後、縮合工程に供してもよいが、通常、単離することなく縮合工程に供する場合が多い。

【0066】

【化14】



(R¹ およびXは前記に同じ。nは10以上の整数を示す)

縮合工程では、反応系に縮合剤としての水を添加し、加水分解を伴う縮合反応を行なう場合が多い。水は、適当な溶媒、例えば、アセトン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解又は分散して使用してもよい。水は間欠的又は連続的に徐々に添加する場合が多い。水の使用量は、通常、一般式(IV)の化合物1モルに対して4~10モル、好ましくは4~6モル程度である。なお、反応溶媒およびその使用量は前記プレアミノリシス工程の条件と同様の範囲内から選択でき、反応溶媒は水混和性溶媒である場合が多い。

【0067】縮合反応は、一段の反応で行なってもよいが、ラダー骨格を高度に維持したポリマーを得るため、40 温和な条件から次第に厳しい条件へ移行させながら縮合反応させる多段工程（特に予備縮合工程および後縮合工程）を経て行なうのが好ましい。このような多段工程で縮合反応を行なうと、予備縮合工程で、架橋、ゲル化などの副反応を抑制しつつラダー骨格を確実に構築でき、確立されたラダー骨格のプレポリマーを、後縮合工程で、円滑に縮合できる。そのため、後縮合工程で架橋やゲル化を確実に抑制できる。なお、予備縮合工程でジアミンが脱離し、強固なラダー骨格が確立されるものと推測される。

【0068】予備縮合工程は、通常、温度-20℃~4

0°C (好ましくは-10°C~25°C) 程度で、30分~6時間程度行なうことができる。予備縮合工程では、生成するハロゲン化水素を捕捉するため、前記プレアミノリシス工程と同様のアミンを添加してもよい。

【0069】なお、必要に応じて、予備縮合工程で生成した反応混合液を濾過するとともに、濾液中の水分を、例えば、乾燥剤 (硫酸ナトリウムなど) などを用いて除去した後、後縮合工程に供してもよい。

【0070】予備縮合させた後、後縮合工程で反応生成物をさらに縮合させることにより、ラダーポリシロキサンが得られる。後縮合工程では、反応温度を高めることにより縮合反応を進行させてもよいが、触媒の存在下、縮合するのが好ましい。触媒には、酸触媒および塩基触媒などの加水分解触媒が使用できる。

【0071】酸触媒 (固体酸触媒を含む) としては、例えば、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、有機スルホン酸 (例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メタノスルホン酸、エタノスルホン酸など) などの有機酸が挙げられ、塩基触媒としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、前記と同様の第三アミンなどの有機塩基などが挙げられる。好ましい触媒には酸触媒が含まれる。触媒の使用量は、一般式(IV)の化合物に対して、0.001~10重量%、好ましくは0.005~5重量%程度であり、0.01~3重量%程度である場合が多い。

【0072】また、後縮合工程では、加水分解反応を促進するため、水を添加してもよい。水は、前記縮合工程と同様に、適当な溶媒 (有機溶媒) に溶解又は分散して使用してもよい。水の添加量は、例えば、一般式(IV)の化合物1モルに対して2モル以上 (例えば、2~10モル) 、好ましくは2~7モル程度である。

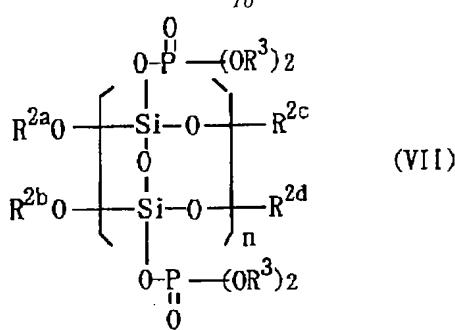
【0073】後縮合工程における反応条件は、広い範囲から選択でき、例えば、温度5~140°C、好ましくは10~100°C程度、反応時間1~24時間程度である。

【0074】このような方法では、縮合度を高めても反応過程でゲル化が生じる可能性が殆どなく、高度に制御されたラダー骨格を有するラダーポリシロキサンを円滑に製造することができる。

【0075】なお、下記式(VII)

【0076】

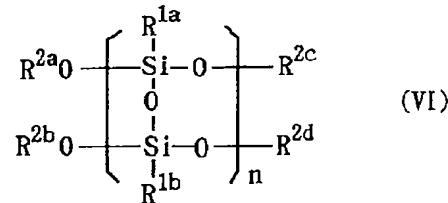
【化15】



(n、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}およびR^{2d}は、同一又は異なって、水素原子又は低級アルキル基を示し、R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、2つのR³は同一又は異なっていてもよい。nは10以上の整数である) で表されるラダーポリシロキサンは、下記式(VI)

【0077】

【化16】



(式中、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}およびnは前記に同じ。R^{1a}及びR^{1b}は、同一又は異なって、ヒドロキシリル基又はアルコキシ基を示す) で表されるラダーポリシロキサンと、リン酸エステルとを反応させることにより得ることができる。

【0078】R^{1a}、R^{1b}、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}で表される置換基およびnは前記と同様である。式(VI)で表されるラダーポリシロキサンは、前記プレアミノリシス工程とその後の縮合工程とを経ることにより得ることができる。式(VI)で表されるラダーポリシロキサンは、前記予備縮合工程で生成する程度の縮合度を有していてもよい。

【0079】なお、R^{1a}及びR^{1b}が水素原子である場合、酸化剤、例えば、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムなどを用いて酸化することにより、水素原子をヒドロキシリル基に変換することができる。また、稀薄なアルカリを用いて、水素原子をヒドロキシリル基に変換してもよい。

【0080】前記リン酸エステルとしては、式 O=P-(OR³)₃ (式中、R³は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示し、3つのR³は同一又は異なっていてもよい) で表される種々のリン酸エステル (ホスフェート) が使用できる。リン酸エステルには、リン酸モノエチル、リン酸

ジエステル、リン酸トリエステルが含まれる。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸モノメチル、リン酸モノエチル、リン酸モノプロピル、リン酸モノブチルなどのリン酸モノアルキル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチルなどのリン酸ジアルキル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチルなどのリン酸トリアルキル、リン酸モノフェニル、リン酸モノクレジルなどのリン酸モノアリール、リン酸ジフェニル、リン酸ジクレジルなどのリン酸ジアリール、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどのリン酸トリアリールなどが挙げられる。好ましいリン酸エステルには、リン酸アルキルエステル、特にリン酸トリアルキル、中でもアルキル基の炭素数が1～4程度のリン酸トリ低級アルキルが含まれる。

【0081】リン酸エステルとの反応により、前記式(I)においてR^{1a}及び/又はR^{1b}が式(II)で表されるホスフェート基であるラダーポリシロキサン(I)を得ることができる。

【0082】前記リン酸エステルの使用量は、例えば、式(VI)で表される繰返し単位1モルに対して1～10モル、好ましくは2～8モル程度である。

【0083】反応は、通常、有機溶媒中で行なわれる。有機溶媒としては、前記プレアミノリシス工程および縮合工程と同様の溶媒、例えば、ヘキサン、おくたんなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0084】前記反応に際して触媒（例えば、前記酸触媒及び塩基触媒）を用いてもよい。触媒としては、例えば塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸を用いる場合が多い。触媒の使用量は、例えば、式(VI)で表される繰返し単位1モルに対して0.01～5モル、好ましくは0.05～2モル程度の範囲から適当に選択できる。反応は、例えば、温度10～100℃程度、時間30分～20時間程度で行なうことができる。

【0085】このようにして得られたラダーポリシロキサンは、高分子量であっても立体規則性、溶解性および成膜性が高いので、種々の用途、例えば、導電性ポリマーの前駆体、光学材料、磁気材料、液晶配向膜材料、ポリマー・アロイなどの複合材料、半導体の保護膜、絶縁膜、感光性材料、塗料、離型剤などに利用できる。

【0086】

【発明の効果】本発明のラダーポリシロキサンは、高分子量であっても整然としたラダー骨格を維持し、溶解性のみならず成膜性が高い。また、加水分解性基を有していても、前記のような特性を有するため、加水分解性基を利用して種々の機能を付与できる。

【0087】本発明の方法では、プレアミノリシス工程を経て縮合させるので、加水分解性基を有するシラン化合物を用いても、立体構造を高度に制御しつつラダーポリシロキサンを高分子量化できる。また、高分子量化に伴なうゲル化を抑制しつつ溶解性の高い高分子量ラダーポリシロキサンを得ることができる。

【0088】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0089】なお、ポリマーの分子量および成膜性は下記の方法で評価した。

【0090】分子量：ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により重量平均分子量を測定した。

【0091】成膜性：ポリマーが可溶な溶媒溶液をガラス板上に塗布し、均一な塗膜が形成されるか否かで判断した。

【0092】実施例1および2

20 トリクロロシラン(HSiCl₃) 3.4g(0.025モル)とトルエン40mlとの混合液に、p-フェニレンジアミン2.7g(0.025モル)とアセトン50mlとの混合液を、攪拌下、-15～-6℃に保ちながら滴下した。30分間攪拌した後、アセトン10mlと水0.9mlとの混合液を添加し、-5℃で30分間攪拌した。さらに、アセトン5mlと水0.45mlとの混合液を-5℃で加え、2時間室温で攪拌した。

30 【0093】反応終了後、反応混合液を濾過し、濾液を無水硫酸ナトリウムを用いて一昼夜乾燥した。硫酸2滴を濾液に添加し、25℃で12時間攪拌した。得られた反応混合液の半量を、蒸留水で中性になるまで水洗し、減圧乾燥することにより、白色の固形状ポリマー0.6g(収率90%)を得た(実施例1)。

【0094】反応過程でゲル化や不溶物の生成は認められず、ポリマーはトルエンに可溶であり、成膜性は良好であった。また、成膜により得られたフィルムは透明、均質で強靭であった。

【0095】分子量：1.5×10⁴ (n=約140)
IR (cm⁻¹) : 2259, 835, 1138, 1073

40 ²⁹Si-NMR (ppm) : -92.66
反応混合液の残り半量を、さらに50℃で12時間攪拌し、前記と同様に水洗、乾燥することにより、白色の固形状ポリマー0.6g(収率90%)を得た(実施例2)。

【0096】反応過程でゲル化や不溶物の生成は認められず、ポリマーはトルエンに可溶であり、成膜性は良好であった。また、成膜により得られたフィルムは透明、均質で強靭であった。

50 【0097】分子量：5×10⁵ (n=約4700)

IR (cm⁻¹) ; 2259, 835, 1138, 1073

²⁹Si-NMR (ppm) ; -92, 66

実施例3

実施例1において、トリクロロシランに代えてメチルトリクロロシランを用いるとともに、トルエンに代えてキシレンを用いる以外、実施例1と同様にして反応させることにより、ポリマーを得た。

【0098】反応過程でゲル化や不溶物の生成は認められず、ポリマーはトルエンに可溶であり、成膜性は良好であった。また、成膜により得られたフィルムは透明、均質で強靭であった。

【0099】分子量 : 5×10^5 (n = 約3700)

実施例4

エトキシトリクロロシラン7.2g (0.04モル) とアセトン (硫酸カルシウムにて乾燥) 20m1との溶液に、p-フェニレンジアミン (0.04モル) のアセトン30m1溶液を、攪拌下、-10~-5°Cに保ちながら1時間滴下した。得られた反応溶液に、水1.1m1 (0.06モル) 、アセトン10m1、エタノール10m1およびピリジン5.5m1 (0.068モル) からなる溶液を-10°C~-5°Cで1時間に亘って滴下し、-5°Cで1時間攪拌した。次いで、反応混合液に、エタノール10m1を添加し、ロータリーエバポレーターによりアセトンを除去した。残った溶液に硫酸を添加することによりpH3に調整し、室温で10時間攪拌した。反応混合液を濃縮することによりポリマーを得た (収率75%)。

【0100】上記反応過程でゲル化および不溶物の生成はなく、ポリマーは、エタノールに可溶であり、成膜性は良好であった。また、得られたフィルムは、透明、均質で弾性に富み、強靭であった。

【0101】分子量 : 1.5×10^4 (n = 約80)

IR (cm⁻¹) ; 2818, 1078

²⁹Si-NMR (ppm) ; -110, 12, -103, 09 (β -Si)、-95, 81, -91, 92 (α -Si)、

P/Si比 : 0%

実施例5

ビニルトリクロロシラン6.1g (37.5ミリモル) とトルエン60m1との溶液を-15°Cに冷却し、p-フェニレンジアミン4.1g (37.5ミリモル) とアセトン75m1との溶液を、攪拌下、-10°C以下の温度で1.5時間に亘り滴下した後、混合液を徐々に昇温させ、室温で一晩放置した。

【0102】反応混合液を-12°C以下に冷却し、水1.4m1 (75ミリモル) とアセトン15m1との溶液を-5°C以下の温度で滴下した後、さらに-5°Cで3時間攪拌した。次いで、反応混合液に、水0.7m1 (37.5ミリモル) とアセトン8m1との溶液を-2

°C以下の温度で滴下し、-2°C~0°Cの冷却下、5時間攪拌した後、一晩放置した。

【0103】得られた懸濁液をグラスフィルターで濾過し、濾液を飽和食塩水で洗浄し、アセトンを減圧留去した。残存するトルエン溶液に濃硫酸150μlを添加し、室温で72時間攪拌した。得られた反応混合液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮することにより、ポリシロキサンを得た (収率95%)。

【0104】上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することなく、得られたポリマーは、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトンに可溶であり、良好な成膜性を示した。また、成膜により得られたフィルムは、透明、均質で弾力性を有し、強靭であった。得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルを図1に示す。Si-OHに由来する波長3500cm⁻¹近傍の吸収ピーク面積A3500と、Si-O-Siに由来する波長1100cm⁻¹近傍の吸収ピーク面積A1100との比A3500/A1100は0.061である。

【0105】比較例

特開昭53-88099号公報の実施例2に記載の方法に準じて、ビニルトリクロロシラン16.2g (0.1モル) およびトリエチルアミン14m1 (0.1モル) を、メチルイソブチルケトン45m1及びテトラヒドロフラン45m1との混合溶媒に溶解し、溶液を氷冷し、攪拌しながら水を約20m1滴下した。次いで、混合液を、還流下、100~110°Cで4時間攪拌した。

【0106】反応混合液の有機層を分離し、洗浄水が中性になるまで水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮によりポリマーを析出させ、メタノール中に注入し、

沈殿物を回収した。なお、前記濃縮工程において一部ゲル化が生じた。沈殿物をメタノールで洗浄し、真空乾燥することにより、分子量9500のポリマーを得た。

【0107】得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルを図2に示す。Si-OHに由来する波長3500cm⁻¹近傍の吸収ピーク面積A3500と、Si-O-Siに由来する波長1100cm⁻¹近傍の吸収ピーク面積A1100との比A3500/A1100は0.076である。

【0108】分子量 : 5×10^4 (n = 約320)

IR (cm⁻¹) : 3064, 2964, 1118

²⁹Si-NMR (ppm) : -80, 5

¹H-NMR (ppm) : 6, 0

実施例6

実施例2で得られたポリマー96mgとエタノール20m1との混合液に、10重量%NaOH水溶液10滴を滴下し、室温で40分間攪拌した。得られた反応混合液を、エタノール5m1、リン酸トリエチル0.3m1および36%HCl水溶液3滴の溶液に滴下し、80°Cで2時間攪拌した。得られた透明溶液のpHは約4であった。次いで、減圧下で濃縮し、無色の固形状ポリマー (収率60%)を得た。

【0109】上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することではなく、得られたポリマーは、エタノール、アセトンに可溶であり、良好な成膜性を示した。また、成膜により得られたフィルムは、透明、均質であり、実施例2のフィルムよりも強靭であった。

【0110】分子量: 5×10^4 (n=約420)

IR (cm⁻¹): 2929, 1163, 1077

³¹P-NMR (ppm): -0.5819

P/Si比: 4.9%

実施例7

実施例4と同様にして得たポリマーのエタノール溶液を、無水エタノール4m1およびリン酸トリエチル4m1からなる溶液に、攪拌下、還流温度(約80°C)で2時間に亘り徐々に添加した後、混合液を一昼夜攪拌した。次いで、油浴温度を120°Cに上昇させて3時間に亘り還流させ、反応混合液を冷却した後、濃縮することにより、無色液状のポリマーを得た(収率90%)。

【0111】上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することなく、得られたポリマーは、エタノール、アセトンに可溶であり、良好な成膜性を示した。また、成膜により得られたフィルムは、透明、均質で弾力性を有し、強靭であった。

【0112】分子量: 2.0×10^4 (n=約80)

IR (cm⁻¹): 2825, 1059

³¹P-NMR (ppm): -0.5498

P/Si比: 18.7%

実施例8

ビニルトリクロロシラン37.5ミリモルに代えて、トリクロロシラン37.5ミリモルを用いる以外、実施例5と同様にして、無色の固形状ポリマーを得た。上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することなく、得られたポリマーの分子量は、ポリスチレン換算で約 5×10^6 (溶媒: トルエン) であり、ポリマーのトルエン溶液を用いてフィルムを作製したところ、均質な無色透明のフィルムが得られた。

【0113】実施例9

ビニルトリクロロシラン37.5ミリモルに代えて、メチルトリクロロシラン37.5ミリモルを用いる以外、実施例5と同様にして、無色の固形状ポリマーを得た。

上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することはなく、得られたポリマーの分子量は、ポリスチレン換算で約 6×10^5 (溶媒: トルエン/テトラヒドロフラン混合溶媒) であり、ポリマーのキシレン溶液を用いてフィルムを作製したところ、均質な無色透明のフィルムが得られた。

【0114】実施例10

ビニルトリクロロシラン37.5ミリモルに代えて、フェニルトリクロロシラン37.5ミリモルを用いる以外、実施例5と同様にして、無色の固形状ポリマーを得た。上記反応過程で、ゲル化や不溶物が生成することなく、得られたポリマーの分子量は、ポリスチレン換算で約 3×10^6 (溶媒: トルエン/テトラヒドロフラン混合溶媒) であり、ポリマーのガラス転移温度T_gは約160°Cであった。また、ポリマーのキシレン溶液を用いてフィルムを作製したところ、均質な無色透明のフィルムが得られた。

【0115】そして、実施例8~10で得られたフィルムの熱的特性を熱分析により調べたところ、表に示す結果を得た。なお、フィルムの膜厚の変化、重量の減少量、および耐熱温度は、次のようにして測定した。

【0116】(1) フィルムの膜厚の変化: フィルムの当初の膜厚 μ_0 と、300°Cで30分間加熱した後のフィルムの膜厚 μ_t に基づいて、膜厚の変化率 $\Delta\mu$ を下記式により算出した。また、300°Cで30分間加熱した後のフィルムの外観をも観察した。

【0117】 $\Delta\mu = (\mu_t - \mu_0) / \mu_0$

(2) 重量の減少量: TGA (thermogravimetric analysis)により、空気中、昇温速度10°C/分で室温から700°Cに昇温したときの重量の減少量を測定した。また、TGAにより、空気中、300°Cでの重量の減少量も測定した。

【0118】(3) 耐熱温度: DSC (differential scanning calorimeter)により、空気中、昇温速度10°C/分で室温から700°Cに昇温し、チャートから熱的変化が認められない最高温度を測定した。

【0119】

【表1】

表 1

		実施例 8	実施例 9	実施例 10
熱処理後のフィルム (300°C × 30分)	μ_0	0.3	1.8	3.0
	μ_t	0.4	1.4	2.7
	$\Delta\mu$	33%	22%	10%
フィルムの外観		硬質	硬質	硬質
		クラックなし	クラックなし	クラックなし
		着色なし	着色なし	着色なし
重量減量 (重量%)	室温～700°C	約0%	16.3%	49.6%
	300°C	-1.7%	約1%	約1%
耐熱温度		700°C以上	380°C	480°C

表より明らかなように、実施例8～10で得られたポリマーは、いずれも高い耐熱性を示し、高い温度でも熱的特性が殆ど変化しなかった。なお、実施例8で得られたフィルムは加熱に伴なって若干の重量増加が認められた。また、300°Cで30分間加熱した後のフィルムは、いずれも室温で硬質であり、実施例9及び10のフィルムは、実施例8のフィルムに比べて、若干軟質であ

20

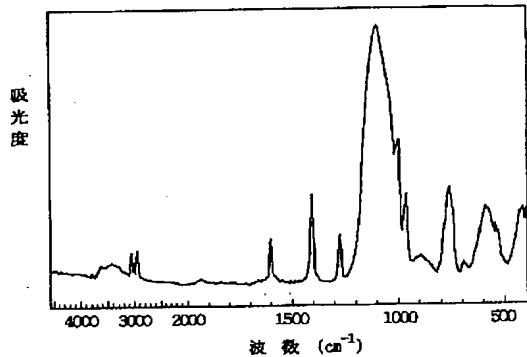
った。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例5で得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルである。

【図2】図2は比較例で得られたポリマーの赤外線吸収スペクトルである。

【図1】



【図2】

